

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19760543
 研究課題名(和文) 尿素脱硝用銀クラスター触媒の開発と作用機構解析
 研究課題名(英文) Development and mechanism study of silver cluster catalysts for NO_x reduction by urea

研究代表者

清水 研一 (Ken-ichi Shimizu)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 60324000

研究成果の概要(和文)：

尿素脱硝法はディーゼル自動車排ガスからの窒素酸化物(NO_x)除去に有効であるが、更なる触媒活性向上が求められている。本研究では尿素による NO_x 還元に対する銀アルミナ触媒の活性が水素添加により飛躍的に向上することを見出した。速度論解析、各種分光法により、本系における反応機構、活性種の構造を検討し、水素添加により生成する銀クラスターを活性種とする促進機構を提案した。

研究成果の概要(英文)：

Improvement of catalytic activity for reduction of nitrogen oxides (NO_x) by urea as useful method of NO_x removal from diesel exhausts. This study showed that addition of H₂ in the selective catalytic reduction of NO by urea caused a drastic improvement of catalytic activity of silver-alumina. The mechanism and structure of active species in the present reaction system were studied by kinetic and spectroscopic studies. Ag clusters formed via H₂ addition are shown to be the reactive species.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：尿素脱硝法，固体酸触媒，ディーゼル自動車，クラスター，反応機構，紫外可視分光，赤外分光，環境触媒

1. 研究開始当初の背景

ディーゼルエンジン車はCO₂排出量が少なく欧州での普及率は50%を超えているが、排気ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)の徹底的な除去が課題である。酸素が過剰に共存する排ガス中のNO除去法として、炭化

水素やアンモニアを還元剤に用いたNO_xの選択還元(SCR)が挙げられる。炭化水素SCRは低温領域(400℃以下)の脱硝率が低く未だ実用段階に達していない。アンモニアSCRは固定発生源からのNO_x除去に対し既に実用化されているが、自動車触媒への

適用に対しては、技術上、安全上、法規制上の制約が多いため、毒性の低い尿素水溶液を、排気ガスに噴射し、アンモニアを発生させて、NO_xを還元除去させる尿素SCR法が実用段階にあるが、装置の複雑化、大型化が問題となっている。尿素SCRの汎用化には触媒活性の向上による脱硝プロセスの小型化が必須であるが、現行触媒(ゼオライト系)の活性を超える触媒は20年以上報告されていない。尿素SCRに対して高活性が期待される触媒として酸化バナジウム系触媒が知られているが、有害なバナジウムの飛散(昇華)、バナジウムの結露水への溶出の問題があり、自動車触媒への適用は不可能とされる。新規触媒の開発には従来の必須材料(ゼオライト、酸化バナジウム)にとらわれず、新しい指針に基づいた触媒設計が必須である。しかしながら、従来の尿素SCRの研究は触媒メーカーによる改良研究が専らであり、新規触媒の開発や基礎研究はほとんど行われていない。また、ディーゼル脱硝に特有な温度・雰囲気変動条件では、脱硝触媒の表面構造、触媒特性が定常条件とは異なることが予想されるが、非定常条件での触媒解析と特性最適化についての知見はほとんどない。

申請者は、アルミナ系触媒上での炭化水素によるNO選択還元反応において、新規触媒の開発と、in-situ (その場観察)分光法を駆使した活性種の構造・ダイナミクス解析による作用機構の解明を行ってきた。ディーゼル脱硝プロセスの性能向上には、触媒の開発・改良だけでなく、反応ガス組成まで含めた触媒システムの最適化を図る必要があるとの着想のもと、本系における還元剤の濃度ジャンプ等の非定常条件の影響を検討した結果、(1)Ag-アルミナ触媒が長鎖炭化水素や水素の存在下で極めて高い脱硝活性を示すこと、(2)

Ag種が還元剤の種類や濃度の変化により秒単位で可逆的に凝集・分散し、反応中のAg粒子サイズがガス組成(還元剤/酸素比)に依存すること、(3)4殻程度のナノクラスターを形成した場合に特異的な高活性を示すこと、(4)クラスターが酸素分子の活性化過程(律速段階)を促進することを明らかにした。以上の事実は、燃料の中間添加やエンジンの燃焼特性の制御等により反応雰囲気を変化させるだけで、特異的高活性サイトがin situ生成し、劇的な活性向上が達成できることを示すものである。

申請者は、水素共存下でAg-アルミナ触媒の酸化還元特性が飛躍的に向上する点に着目し、触媒系を様々な酸化還元反応への応用展開を試みた。その結果、予備的な結果ながら、尿素SCRに対して広い温度域(200℃～500℃)で既存触媒を上回る高い脱硝活性を示すこと、本系がSO₂による触媒劣化をほとんど受けないことを見いだした。研究は萌芽的段階にあり、触媒構造・反応機構決定とそれら基礎的知見に基づく触媒の改良や条件の最適化を行えば、実用性の高い新規尿素脱硝系が構築できるものと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、微量水素共存下での尿素SCRに有効な担持Ag触媒の開発及び、高活性化のための基礎的知見の構築を目的とする。はじめに、触媒組成(担体材料の、Ag担持量、助触媒成分)と反応条件(水素濃度等)が種々の脱硝特性に与える影響を系統的に検討し、最適触媒・条件を決定する。次に、in-situ分光法により反応条件下での活性種構造と反応機構を分子レベルで解明する。雰囲気(還元剤/酸素比)や温度の変動によるAg種の電子状態・粒子径の変化が予想されることから、非定常条件でのAg種と表面中間体のダイナミクス研究に基礎研究の重点を置く。上記知

見を総合して、触媒構造・反応条件の最適化を図り、ディーゼル車搭載用尿素 SCR に特有な温度・雰囲気変動条件で最大の性能を発揮する触媒系とその設計指針を提示する。

3. 研究の方法

担持 Ag 触媒 ($\text{Ag}(n)/\text{MO}_x$, $n=\text{Ag}$ 含有率 (wt%), MO_x = 担体酸化物) は担体に硝酸銀水溶液を含浸後、 550°C で焼成して調製した。各測定の前に再度 550°C で $\text{O}_2(10\%)$ 処理を行った。反応は He 希釈した混合ガス ($0.1\% \text{NO}$, $0.1\% \text{NH}_3(0.05\% \text{尿素})$, $10\% \text{O}_2$, $0.5\% \text{H}_2$) を触媒 ($10-50 \text{ mg}$) に総流量 = 100 ml min^{-1} で流通して行った。拡散反射 UV-vis (紫外可視吸収法) 測定は in situ セル (VHR-630, 日本分光) に触媒 (50mg) を入れ、反応実験と同組成のガス流通下で測定した。ESR (電子スピン共鳴法) は流通系での前処理後、大気に曝さずに 77 K で測定した。

4. 研究成果

1) 水素共存下の尿素 SCR 特性

各種 Ag 触媒による尿素脱硝 (urea-SCR) に対する H_2 添加効果を検討したところ、 Al_2O_3 及びゼオライトを担体とした場合に大幅に NO 還元率が向上した。 $\text{Ag}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ は水素共存尿素脱硝 ($\text{H}_2\text{-urea-SCR}$) に最も高活性であり、 300°C での NO 還元率は既存触媒 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 担持チタニア) を上回った。本触媒は $\text{H}_2\text{-urea-SCR}$ に対し広い温度域 ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) で 80% 以上の NO 除去率を示した。 N_2O 生成は確認されず、NO が選択的に N_2 に還元された。 $\text{Ag}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ は水素共存アンモニア脱硝 ($\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$) にも高活性を示し、尿素を用いた場合より高い NO 還元率を示した。 Al_2O_3 等の固体酸は尿素的加水分解能を有することを考慮すると、 $\text{H}_2\text{-urea-SCR}$ において、 Al_2O_3 表面で生成した NH_3

を還元剤とする $\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ が進行していると考えられる。

$\text{Ag}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ は水素共存炭化水素脱硝 ($\text{H}_2\text{-C}_3\text{H}_8\text{-SCR}$) においても高温領域 (400°C 以上) で NO 除去能を示すことから、エンジンの運転状態による還元剤の変更が可能である。例えば、エンジン起動時等に排ガス温度が低い場合は尿素を添加し、高温条件に移った時は排ガス中の未燃炭化水素を還元剤とすることで、通常の urea-SCR に比べて尿素消費量を低減することも可能となる。

2) 活性 Ag 種の構造

$\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ をモデル反応とし、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ag}=0\sim 3\text{wt}\%$) における NO 還元活性と反応中の Ag 種の構造の関係を検討した。NO 還元速度は、担持量の増加に伴い増加した。 $\text{Ag}=0.5\sim 2 \text{ wt}\%$ の範囲で担持量に対して 2.7 次の依存性で速度が増加したことから、単核ではなく複核の Ag が活性種であることが示唆される。同一条件下における in situ UV-vis 測定を行った。 O_2 前処理中及び、 H_2 無しでの $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反応中には、 Ag^+ 種に帰属される吸収帯 ($\nu_{\text{max}} > 35000 \text{ cm}^{-1}$) のみが観測されたが、 $\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ 反応中では、 $\text{Ag}_n^{\delta+}$ cluster ($\nu_{\text{max}} = 28600 \text{ cm}^{-1}$) に帰属される吸収があらわれた。 $\text{Ag}=0\sim 3\text{wt}\%$ の各試料についても同様の測定を行い、差スペクトルにおける吸収帯 ($\nu_{\text{max}} = 28600 \text{ cm}^{-1}$) の面積より求めたところ、NO 還元速度は $\text{Ag}_n^{\delta+}$ cluster 量に対してほぼ直線的に増加した。一方、 $\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ の定常状態に水素供給を停止すると、NO 転化率、 $\text{Ag}_n^{\delta+}$ cluster の吸収強度は H_2 添加前のレベルまで減少する。以上の結果は、 $\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-SCR}$ 反応中に Ag^+ 種の水素還元で生成する $\text{Ag}_n^{\delta+}$ cluster が本系における活性種であることを示唆している。

3) 水素の作用機構

NH₃-SCRにおけるNO還元速度はH₂添加により大幅に増大し、例えば200°CにおけるNO還元速度は600倍となった。NH₃+O₂反応におけるNH₃のN₂とNO_xへの転化速度を測定したところ、H₂添加により400°C以下のNH₃+O₂反応速度が増加し、活性化エネルギーは165kJ/molから22kJ/molに減少した。水素がNH₃の酸化的活性化を促進することがわかった。

反応中の活性酸素種を検討するために、ESR測定を行った。H₂-NH₃-SCR反応後の場合のみO₂⁻ラジカルに帰属されるシグナルが観測された。O₂⁻はH₂+O₂処理後のAg/Al₂O₃上にも生成する。一方、酸化前処理後のAg/Al₂O₃に0.5%H₂/Heを流通させると、Ag_n^{δ+} clusterのUV-vis吸収が現れ、その強度はO₂流通下で減少する。IR測定(Fig. 6)より、D₂O処理(550°C)後のAg(2)/Al₂O₃にD₂を流通させると酸性OD基の吸収(2650 cm⁻¹)が生じ、その強度はO₂流通下で減少した。以上の事実は、Ag⁺とH₂の反応により生成するAg_n^{δ+} clusterとプロトンがO₂を還元し、O₂⁻中間体を経てAg⁺と水を生じることを示唆する。

H₂分圧=0~2%におけるH₂-NH₃-SCR反応(150°C)後のESR測定よりO₂⁻のシグナル強度を求め、O₂⁻の相対量をH₂分圧に対してプロットした(Fig. 5A)。一方、反応実験及びin situ UV-visより同様のH₂-NH₃-SCR条件におけるNO還元速度、Ag_n^{δ+} cluster量のH₂分圧依存性を検討した結果もFig.5Aに示す。NO還元速度、Ag_n^{δ+} cluster量、O₂⁻量はH₂分圧に伴い増加した。この結果は、Ag_n^{δ+} clusterと、O₂⁻がH₂-NH₃-SCRにおける重要な活性種であることを示している。

以上より触媒サイクルを提案した。Ag⁺の水素還元により生成するAg_n^{δ+} clusterとプ

ロトンが、O₂をO₂⁻に活性化し、O₂⁻がNH₃のNH_xへの脱水素を促進することにより、結果的にNH₃-SCR反応が促進される。Urea-SCRにおける水素による促進効果もNH₃-SCRと同様の機構で理解できるであろう。

Ag/Al₂O₃上でのH₂-urea-SCRは広い温度域で高い脱硝率を示し、N₂Oの生成も無く、SO₂共存条件での活性低下も小さいことから、実用性の高い新規ディーゼル脱硝プロセスである。尿素脱硝における、水素の促進効果の本質は、炭化水素脱硝における作用機構と同様にAgのレドックスを媒介としたO₂の還元的活性化にあることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

1. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst, Ken-ichi Shimizu*, Hiroshi Kawachi, Atsushi Satsuma, *Appl. Catal. B*, in press (2010), 査読有

2. Effect of supports on formation and reduction rate of stored nitrates on NSR catalysts as investigated by in situ FT/IR, Ken-ichi Shimizu, Yoshinori Saito, Takeshi Nobukawa, Naoto Miyoshi, Atsushi Satsuma*, *Catalysis Today*, 139 (2008) 24-28, 査読有

3. Hydrogen assisted urea-SCR and NH₃-SCR with silver-alumina as highly active and SO₂-tolerant de-NO_x catalysis, Ken-ichi Shimizu*, Atsushi Satsuma, *Appl. Catal. B*, 77 (2007) 222-225, 査読有

〔学会発表〕（計 8 件）

1. 第 105 回触媒討論会, 2010 年 3 月 24 日, 京都テルサ, 清水研一, 川地浩史, 薩摩篤, 銀粉-酸化スズ混合触媒によるカーボン燃焼
2. The 4th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2009 年 11 月 5 日, Nagoya, Japan, Hiroshi Kawachi, Kenichi Shimizu, Atsushi Satsuma, Catalytic Diesel Soot Oxidation over Ag/CeO₂
3. 平成 20 年度高難度選択酸化反応研究会ワークショップ, 清水研一, 2009 年 1 月 30 日, 神奈川県・宇部興産葉山寮, 銀アルミナ触媒による NO_x 選択還元、アルコール脱水素、酸化・還元的 C-C カップリング
4. 触媒学会北海道地区札幌講演会, 清水研一, 2008 年 12 月 10 日, 北海道大学創成科学研究棟, 銀クラスター触媒を用いた自動車排ガス浄化と環境調和型有機合成 5th International Conference on Environmental Catalysis, 2008 年 8 月 31 日 -9 月 4 日, Belfast, UK, K. Shimizu and A. Satsuma, Hydrogen Effect on Urea-SCR by Ag/Al₂O₃: Practical and Mechanistic Aspects
6. 石油学会関西地区シンポジウム, 清水研一, 2008 年 3 月 5 日, キャンパスプラ

ザ京都, アルミナ系 NO_x 還元触媒の開発と作用機構の解明

7. 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 清水研一, 名古屋工業大学, 2007 年 9 月 12 日, 2A05 水素添加による銀アルミナ触媒の脱硝活性向上と作用機構
8. 平成 19 年石油学会奨励賞受賞講演, 清水研一, 2007 年 5 月 18 日, アルカディア市ヶ谷, 新規金属酸化物系 NO_x 除去触媒の開発と作用機構の解明

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

名称：

〔その他〕

研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関する web ページ
<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-B-S-6/satsumaken/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 研一 (Ken-ichi Shimizu)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60324000